

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

No English titl available.

Patent Number: DE1795565

Publication date: 1972-01-27

Inventor(s):

Applicant(s): TONDEO WERK NOSS A

Requested Patent: DE1795565

Application Number: DE19641795565 19640505

Priority Number(s): DE19641795565 19640505

IPC Classification:

EC Classification: C08G77/395

Equivalents:

Abstract

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(51)

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(52)

Deutsche Kl.: 39 b5, 31/40

(7)

DEUTSCHES
PATENTAMT

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 1795 565

Aktenzeichen: P. 17 95 565.6

Anmeldetag: 5. Mai 1964

Offenlegungstag: 27. Januar 1972

Ausstellungsriorität: —

(30) Unionspriorität

(32) Datum: —

(33) Land: —

(31) Aktenzeichen: —

(54) Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von linearpolymeren Polydiorganosiloxanen, welche Organophosphorseitengruppen tragen

(61) Zusatz zu: —

(62) Ausscheidung aus: 1 545 023

(71) Anmelder: Tondeo-Werk Adolf Noss, 5650 Solingen

Vertreter gem. § 16 PatG: —

(72) Als Erfinder benannt: Niebergall, Heinz, Dipl.-Chem. Dr., 7500 Karlsruhe

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): 10. 10. 1970

PATENTANWÄLTE
DIPLO.-ING. WALTER KUBORN
DIPLO.-PHYS. DR. PETER PALGEN
4 DÜSSELDORF
BRÜHMLSTRASSE 23 · TELEFON 632727
KREISSPARKASSE DÜSSELDORF NR. 1014463
DEUTSCHE BANK AG, DÜSSELDORF 2919207
POSTSCHECK-KONTO: KÖLN 115211

4 DÜSSELDORF, den 7.8.1970
Dr. P./wa

1795565

Tondeo-Rasierklingenfabrik Adolf Noss
in Solingen - Aufderhöhe.

Verfahren zur Herstellung von linearpolymeren
Polydiorganosiloxanen, welche Organophosphor-
seitengruppen tragen.

Es ist bekannt, Rasierklingen zur Verbesserung der Rasiereigenschaften mit einem Überzug zu versehen, der z.B. aus Polytetrafluoräthylen und vernetztem Polysiloxane besteht.

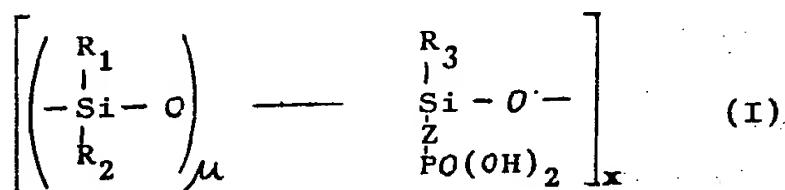
Die die erstrebte Wirkung zeitigenden Polytetrafluoräthylene lassen sich nur durch aufwendige und teure Verfahren bei hohen Temperaturen unter Reinstickstoff- oder Argonatmosphäre auf Chromstahlklingen aufbringen. Durch die verhältnismäßig hohe Temperaturbeanspruchung bei mit Polytetrafluoräthylenen behandelten Klingen ist ein Härteabfall nicht zu vermeiden.

Polysiloxane müssen durch sorgfältig eingehaltene Temperaturen und Zeiten auf den Klingen vernetzt werden, was einen größeren apparativen Aufwand bedingt.

Durch die Erfindung ist eine neue Substanzklasse gefunden worden, welche überraschenderweise sich auf Klingen jeder Art bei Raumtemperatur aufbringen lässt und den Klingen ausgezeichnete Rasier-eigenschaften über längere Zeit verleiht. Hierbei ist es nicht notwendig, die Substanz zur Fixierung auf

den Klingen zu vernetzen, wie dies bei vorbekannten Substanzen der Fall ist. Es können jedoch in bestimmten Fällen auch erhöhte Temperaturen bis zu 200°C angewandt werden. Die Substanzen lassen sich vor allen Dingen auch auf normale Kohlenstoffstahlklingen aufbringen.

Die nach der Erfindung verwandten Substanzen sind organophosphorsubstituierte Polydiorganosiloxane mit wechselndem Gehalt an $P(O)(OH)_2$ -Gruppen in der Seitenkette mit folgender allgemeiner Struktur:



In dieser Formel bedeuten:

R_1, R_2, R_3 = Alkyl, Aralkyl, Alkaryl oder Aryl, vorzugsweise Methyl und/oder Phenyl

Z = unverzweigter oder verzweigter Kohlenwasserstoffrest, vorzugsweise $-CH_2, CH_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-CH_2-CH-$, CH_3

$-CH_2-CH(CH_3).CH_2-$

$-CH_2-CH(C(CH_3)_2)-$

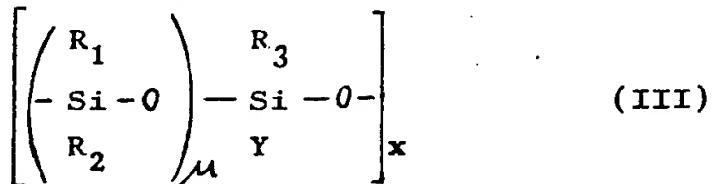
μ = 0 bis 500

x = 1 bis 10 000

Bei hohem Gehalt an $P(O)(OH)_2$ -Gruppen ist das Produkt ein zäher Kautschuk und wird bei abnehmendem Gehalt an $P(O)(OH)_2$ -Gruppen weicher, um schließlich ein hochviskoses Öl zu bilden. Die Produkte sind in zahlreichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich und können in Lösung auf kalte oder warme Rasierklingen aufgesprührt werden. Vorzugsweise können der Lösung zusätzliche Silikonöle und Paraffinöle verschiedener Viskositäten oder Oktomethylcyclotetrasiloxan u.a. in G halten von 5-300 % zugesetzt werden, bezogen auf f stes Produkt. Der Übergang kann bei Raumtemperatur oder gegebenenfalls je nach Zusammensetzung bei Tem-

peraturen bis 200°C einige Sekunden bis Stunden erhitzt werden. Er ist nicht vernetzt. Es wird angenommen, daß die $P(O)(OH)_2$ -Gruppen das Haften auf der Stahl-oberfläche bewirken. Der Überzug kann nach dem Trocknen gegebenenfalls mit Silikonölen verschiedener Viskositäten, mit Octamethylcyclotetrasiloxan oder mit Paraffinölen übersprüht werden. Er ist über eine Vielzahl von Rasuren wirksam und hydrolytisch unempfindlich, was ein besonderer Vorteil ist, da hierdurch der erstrebte Rasiereffekt auch nach dem Eintauchen in heißes Wasser erhalten bleibt. Auch das Abstreifen der Klingen mit einem Tuch beeinträchtigt nicht den erstrebten Effekt. Der Überzug der Klingen verändert sich bei längerem Lagern und bei höheren Temperaturen nicht.

Die erfindungsgemäßen Produkte werden durch eine Addition von Phosphinsäure-dialkylester vorzugsweise des Diäthylesters $(C_2H_5O)_2P(O)H$, (II), oder von Verbindungen des Typs $(RO)_2P(S)H$ an reguläre oder statistische Alkenylgruppen, vorzugsweise Vinyl- oder Allyl- oder Methallylgruppen enthaltende Polydior-ganosiloxane verschiedenen Molekulargewichts mit der allgemeinen Formel:



R_1 , R_2 , R_3 wie in Formel (I)

μ = 0 bis 500

x = 1 - 10 000

Y = einfach ungesättigter verzweigter oder unverzweigter Kohlenwasserstoff

und nachfolgender Verseifung der Reaktionsprodukte erhalten.

Die verfahrensgemäß anzuwendenden Produkte sind feste bis weiche in zahlreichen Lösungsmitteln lösliche Substanzen mit niedrigem bis sehr hohem Molekulargewicht. Die beschriebenen Verbindungen werden in hohen Ausbeuten erhalten. Die regulären Verbindungen nach der allgemeinen Formel (III) werden durch Polykondensation von α, ω -Polydiorgano-silo-

4

xandiolen mit Vinyl- (oder Allyl- oder Metallyl-) methyldichlorsilan in Gegenwart von HCl-Acceptoren gewonnen. Die Addition von (II) an (III) kann entweder bei tiefen Temperaturen bei -20°C bis $+20^{\circ}\text{C}$ in Gegenwart eines Lösungsvermittlers, wie z.B. Diisopropyläther durch UV-Bestrahlungen erfolgen, oder durch Erhitzen auf $60 - 180^{\circ}\text{C}$ in einem geeigneten Lösungsmittel in Gegenwart von Azodiisobutyronitril oder anderen Radikalbildnern. Die Reaktionen werden vorzugsweise in Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Weiterhin ist es von Vorteil, (II) gegebenenfalls im Überschuß zu verwenden, um die Homopolymerisationstendenz von (III) zurückzudrängen. Bei der Reaktion kann (II) teilweise in die Polysiloxankette eingebaut werden, wobei Si-O-P-Bindungen entstehen. Diese werden aber bei der anschließenden Hydrolyse wieder aufgespalten, wobei die Polysiloxankette zurückgebildet wird.

Die Hydrolyse der $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ -Gruppen erfolgt am besten durch mehrstündigiges Erhitzen einer Lösung mit wässrigen konzentrierten Mineralsäuren oder anderen starken Säuren zum Rückfluß. Als Lösungsmittel kann z.B. Diglyme oder Toluol verwendet werden, als Säure konzentrierte, wässrige Salzsäure.

Die Lösungen der Produkte werden anschließend halogenionenfrei gewaschen, und das Lösungsmittel wird im Vakuum bis 0,5 Torr und Temperaturen bis 150°C abgedampft. Der feste Rückstand ist in zahlreichen organischen Lösungsmitteln löslich, wie z.B. in Methylisobutyl-Keton, in Aceton und Tetrachlorkohlenstoff. In diesen Lösungsmitteln gelöst wird die Substanz auf die Klingen aufgesprührt oder durch Tauchen u.a. aufgebracht, wie in den nachfolgenden Beispielen beschrieben wird.

Für die Herstellung von $\text{P}(\text{O})(\text{OH})_2$ -Gruppen enthaltenden Polydimethylsiloxanen seien folgende Beispiele genannt:

5
Beispiel 1

1795565

9,12 g eines regulären Polydimethylsiloxans mit einem Gehalt von 1 Vinylgruppe pro 7 Si-Atomen und 27,6 g Phosphinsäurediäthyläther (PDE) werden in 30 ccm Diisopropyläther gelöst, 0,1 g Azodiisobutyronitril (AIBN) zugegeben und unter Stickstoffatmosphäre 70 Stunden am Rückfluß gekocht. Danach wird das Lösungsmittel und überschüssiger PDE im Vakuum abdestilliert und der Rückstand unter 0,5 mm Hg drei Minuten auf 120°C erhitzt. Es werden 10,2 g eines viskosen, farblosen Öls erhalten.

Dieses Öl wird in 40 ccm Diglyme gelöst, unter Rühren 20 ccm konzentrierter Salzsäure zugegeben und vierzehn Stunden zum Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen werden unter weiterem Rühren 10 ccm Äther zugegeben und anschließend 40 ccm Wasser. Die organische Schicht wird von der wässrigen Phase getrennt und letztere dreimal mit je 15 ccm Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten ätherischen Lösungen werden dann zweimal mit je 20 ccm Wasser ausgewaschen (Cl-frei) und der Äther abdestilliert. Der Rückstand wird bei 0,5 mm Hg 3 Minuten auf 125°C erhitzt. Es werden dabei 7,5 g eines Kautschuks erhalten.

Beispiel 2

9,78 g eines statistischen Polydimethylsiloxans mit einem Gehalt von 1 Vinylgruppe pro 13 Si-Atome und 13,8 g PDE werden in 20 g Diisopropyläther gelöst und 0,1 g AIBN zugegeben. Sodann wird gemäß Beispiel 1 weiterverfahren. Es werden 8 g eines Kautschuks erhalten, der in seiner Konsistenz weicher ist als der nach Beispiel 1 erhaltene.

Beispiel 3

10 g eines statistischen Polydimethylsiloxans mit einem Gehalt von 1 Vinylgruppe pro 25 Si-Atomen und 2 g PDE werden in 32 g Diisopropyläther gelöst und 0,1 g AIBN zugegeben. Sodann wird gemäß Beispiel 1 weiterverfahren. Es werden 7 g eines sehr hochviskosen, gerade noch fließbaren Öles erhalten.

109885/1494

BAD ORIGINAL

Beispiel 4

2,35 g eines regulären Polydimethylsiloxans mit einem Gehalt von 1 Vinylgruppe pro 7 Si-Atome und 6,4 g PDE werden in 8,1 g Diisopropyläther gelöst und das Gemisch in einem Quarzgefäß unter Stickstoffatmosphäre 100 Stunden mit UV-Licht bestrahlt. Das Gefäß wird dabei durch Wasserkühlung auf etwa 20°C gehalten. Das Produkt wird danach wie in Beispiel 1 angegeben weiterverarbeitet. Es entstehen 2 g einer kautschukartigen Substanz.

Beispiel 5

Es wird gemäß Beispiel 1 ein Addukt hergestellt, welches jedoch nicht in Diglyme, sondern wie folgt verseift wird:

0,8 g des Addukts werden in 40 ccm Toluol gelöst und 20 ccm konzentrierte Salzsäure zugegeben. Danach wird sechzehn Stunden unter Röhren am Rückfluß erhitzt. Die organische Phase wird abgetrennt und viermal mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdestillieren des Toluols und kurzem Erhitzen des Rückstandes auf 100°C unter zwei Torr verbleiben 6 g einer kautschukartigen Substanz.

Beispiel 6

Ein Gemisch von 2,82 g Vinylmethyldichlorsilan, 30,96 g Dimethyldichlorsilan und 0,2 g Trimethylchlorsilan wird unter Röhren bei 20°C zu einem Gemisch von 40 g Pyridin und 250 ccm Wasser zugetropft. Danach werden 2 ccm Äther zugegeben und eine weitere Stunde bei 20°C gerührt. Die organische Schicht wird abgetrennt und die wässrige Phase einmal mit Äther extrahiert. Die ätherische Schicht wird mit der anderen organischen Phase vereinigt und diese Lösung mit Wasser gewaschen und über CaCl_2 getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels und Erhitzen des Rückstandes auf 100°C unter zwei Torr verbleiben 17,2 g eines Öls, das ein statistisches Polydimethylsiloxan

THIS PAGE BLANK (USPTO)